

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/072017 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H05B 33/14, C09K 11/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000522

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 18 日 (18.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-012630 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩昭 (NAKAMURA, Hiroaki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 荒金 崇士 (ARAKANE, Takashi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 岩隈 俊裕 (IWAKUMA, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 池田 潔 (IKEDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 池田 秀嗣 (IKEDA, Hidetsugu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP). 窪田 峰行 (KUBOTA,

Mineyuki) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

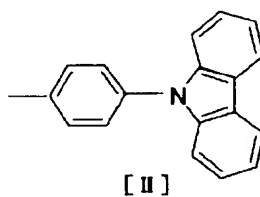
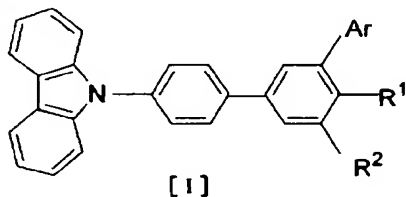
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HOST MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料および有機エレクトロルミネッセンス素子



or aryl having 6 to 50 nucleus carbon atoms; and Ar is (un)substituted aryl having 6 to 60 nucleus carbon atoms, provided that Ar is neither phenyl, 4-biphenyl, 4-terphenyl, nor 4-quaterphenyl and that when R<sup>1</sup> is hydrogen and R<sup>2</sup> is a group represented by the structural formula [II], then Ar is not 3,5-diphenylphenyl.

(57) Abstract: A compound which is for use in obtaining an organic EL element having a long luminescent life and excellent heat resistance. It is a host material for organic electroluminescent elements which comprises a carbazole derivative represented by the following general formula [I]. In the general formula [I], one of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is a group represented by the following structural formula [II], and the other is a group represented by the structural formula [II], hydrogen,

(57) 要約: 発光寿命が長く、かつ耐熱性に優れた有機 EL 素子を得るための化合物を提供する。下記一般式 [I] で表されるカルバゾール誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料である。一般式 [I] において、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> のうちの一方は、下記構造式 [II] で表される基であり、他の一方は、構造式 [II] で表される基、水素原子または核炭素数 6 ~ 50 のアリール基である。Ar は、置換または非置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリール基である。ただし、Ar が、フェニル基、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、4-クォーターフェニル基である場合はない。また、R<sup>1</sup> が水素原子で、かつ R<sup>2</sup> が構造式 [II] で表される基であるとき、Ar は、3, 5-ジフェニルフェニル基である場合はない。【化 1】

## 明 細 書

### 有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料および有機エレクトロルミネッセンス素子

#### 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、単に有機EL素子と称する場合がある。)用ホスト材料、および有機発光層にこのホスト材料を含む有機EL素子に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来、電極間に有機発光層を挟持した有機EL素子が、以下に示す理由等から鋭意研究開発されている。

- (1)完全固体素子であるため、取り扱いや製造が容易である。
- (2)自己発光が可能であるため、発光部材を必要としない。
- (3)視認性に優れているため、ディスプレイに好適である。
- (4)フルカラー化が容易である。

このような有機EL素子の発光機構としては、一般的には、有機発光媒体において、一重項励起状態(S1状態と称する場合がある。)にある蛍光分子が、基底状態に放射遷移する際に生じるエネルギー変換である蛍光発光現象(ルミネッセンス現象)を利用するものである。また、有機発光媒体において、三重項励起状態(T1状態と称する場合がある。)にある蛍光分子も想定されるが、基底状態への放射遷移が、禁制遷移となるため、かかる蛍光分子は非放射性遷移により、三重項励起状態から、徐々に他の状態に遷移することになる。その結果、蛍光発光を生じる代わりに、熱エネルギーが放出されることになる。

ここで、一重項および三重項とは、蛍光分子の全スピン角運動量と全軌道角運動量との組み合わせ数によって決まるエネルギーの多重性を意味する。すなわち、一重項励起状態とは、不対電子がない基底状態から、電子のスピン状態を変えないまま、1個の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義される。また、三重項励起状態とは、電子のスピン状態を逆向きにした状態で、1個

の電子をより高いエネルギー準位へと遷移させた場合のエネルギー状態と定義される。もちろん、このように定義される三重項励起状態からの発光を、極めて低い温度、例えば、液体窒素の液化温度(マイナス196℃)とすれば観察することができるが、実用的な温度条件ではなく、しかも、わずかな発光量に過ぎなかった。

ところで、従来の有機EL素子における発光の全効率 $\phi_{el}$ は、注入された電荷キャリア(電子および正孔)の再結合効率( $\phi_{rec}$ )、および生成した励起子が放射遷移を起こす確率( $\phi_{rad}$ )に関係しており、したがって、有機EL素子における発光の全効率( $\phi_{el}$ )は、下記式で表されることになる。

$$\phi_{el} = \phi_{rec} \times 0.25 \phi_{rad}$$

[0003] ここで、式中の $\phi_{rad}$ における係数0.25は、一重項励起子の生成確率を1/4と考慮したものである。したがって、再結合および励起子の放射減衰が、確率係数1で起こるとしても、有機EL素子の発光効率の理論的上限は25%となる。このように、従来の有機EL素子においては、三重項励起子を実質的に利用することができず、一重項励起子のみが放射遷移を生じさせているという事実によっていたため、発光効率の上限値が低いという問題があった。そこで、室温条件であっても、有機発光材料(ホスト材料)の三重項励起子(三重項励起状態)を利用して、生成した三重項励起子からりん光性ドーパントにエネルギーを移動させることにより、蛍光発光現象を生じさせることが試みられている(例えば、非特許文献1参照)。より具体的には、4, 4'-N, N'-ジカルバゾリルビフェニルと、りん光性ドーパントとしてのIr錯体とから構成した有機発光層を含む有機EL素子を構成することにより、蛍光発光現象を生じることが報告されている。

しかしながら、上記非特許文献1に記載された有機EL素子の半減寿命は、150時間未満であり、有機EL素子としての実用性には不十分であった。その解決策として、ガラス転移温度が110℃以上のカルバゾール誘導体をホスト材料として用いることが提案されているが(例えば、特許文献1参照)、その実施例を見ても半減寿命はまだまだ短く、耐熱性も85℃保存で200時間を達成しているにすぎず、まだまだ、実用に供する性能を達成しているとはいえなかった。

[0004] 特許文献1:国際公開WO01/072927号公報

非特許文献1: Jpn. J. Appl. Phys., 38(1999)L1502

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

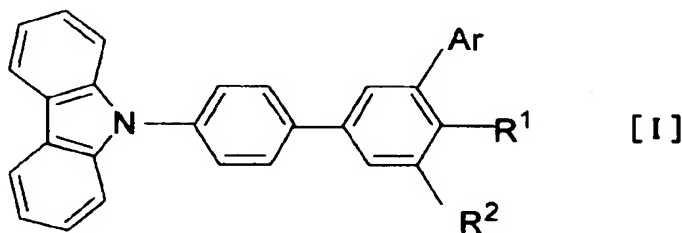
- [0005] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、三重項励起状態を利用して効果的に発光させることができるとともに、発光寿命が長く、かつ耐熱性に優れた有機EL素子を得るためのホスト材料を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、特定のカルバゾール誘導体をホスト材料として用いると、発光寿命が長く、かつ耐熱性に優れた有機EL素子を作製することができることを見出した。また、この有機EL素子は、室温条件であっても、ホスト材料の三重項励起状態を利用することができるとともに、実用的な寿命時間を有し、しかも耐熱性に優れているため、車搭載用等の有機EL素子用途にも十分に対応することができることを見出した。さらに、このカルバゾール誘導体の三重項励起状態のエネルギーが十分に大きいため、りん光性ドーパントにエネルギーを十分に渡すことができ、発光効率が向上することを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

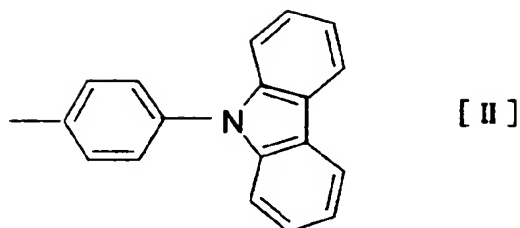
すなわち、本発明は、下記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料を提供するものである。

- [0007] [化1]



(式中、 $R^1$ および $R^2$ のうちの一つは、下記構造式[II])

[0008] [化2]



で表される基であり、他の一つは、上記構造式[II]で表される基、水素原子または核炭素数6〜50のアリール基である。Arは、置換または非置換の核炭素数6〜60のアリール基である。ただし、Arが、フェニル基、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、4-クォーターフェニル基である場合はない。また、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^2$ が上記構造式[II]で表される基であるとき、Arは、3, 5-ジフェニルフェニル基である場合はない。)

[0009] また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも有機発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機発光層が上記ホスト材料とドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

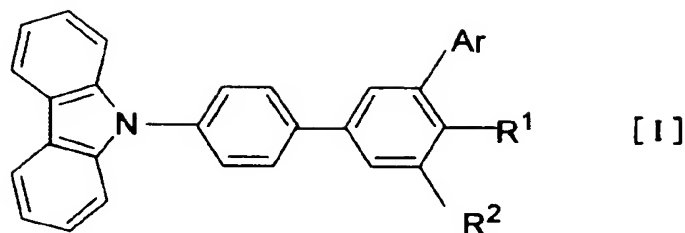
#### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、発光寿命が長く、かつ耐熱性に優れた有機EL素子を得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

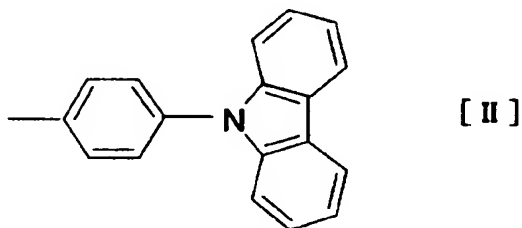
[0011] 本発明のホスト材料は、下記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体からなるものである。

[0012] [化3]



[0013] (式中、R¹およびR²のうちの一つは、下記構造式[II])

[0014] [化4]



で表される基であり、他の一つは、上記構造式[II]で表される基、水素原子または核炭素数6〜50のアリール基である。Arは、置換または非置換の核炭素数6〜60のアリール基である。ただし、Arが、フェニル基、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、4-クォーターフェニル基である場合はない。また、R¹が水素原子で、かつR²が上記構造式[II]で表される基であるとき、Arは、3, 5-ジフェニルフェニル基である場合はない。) )

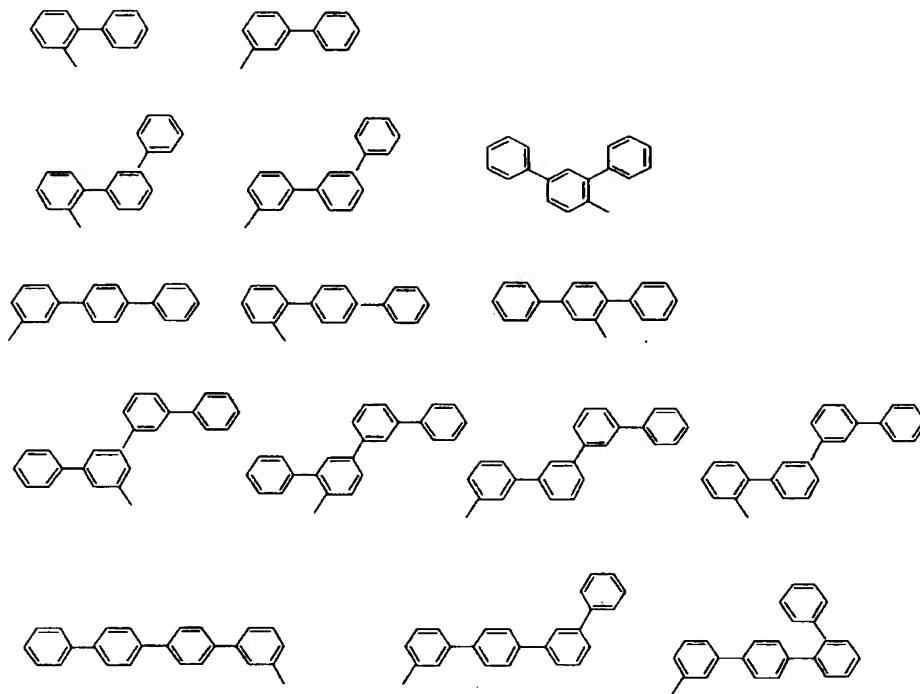
[0015] 上記一般式[I]において、Arの核炭素数6〜60の非置換のアリール基としては、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基など縮合環を持つ基が挙げられ、ベンゼン環が2〜4個縮合したものが好ましい。また、ビフェニル基、ターフェニル基などベンゼン環が2〜10個結合した基などが挙げられる。

Arの核炭素数6〜60の置換アリール基における好ましい置換基としては、炭素数

1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～50のアリール基、核原子数5～50のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～50のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

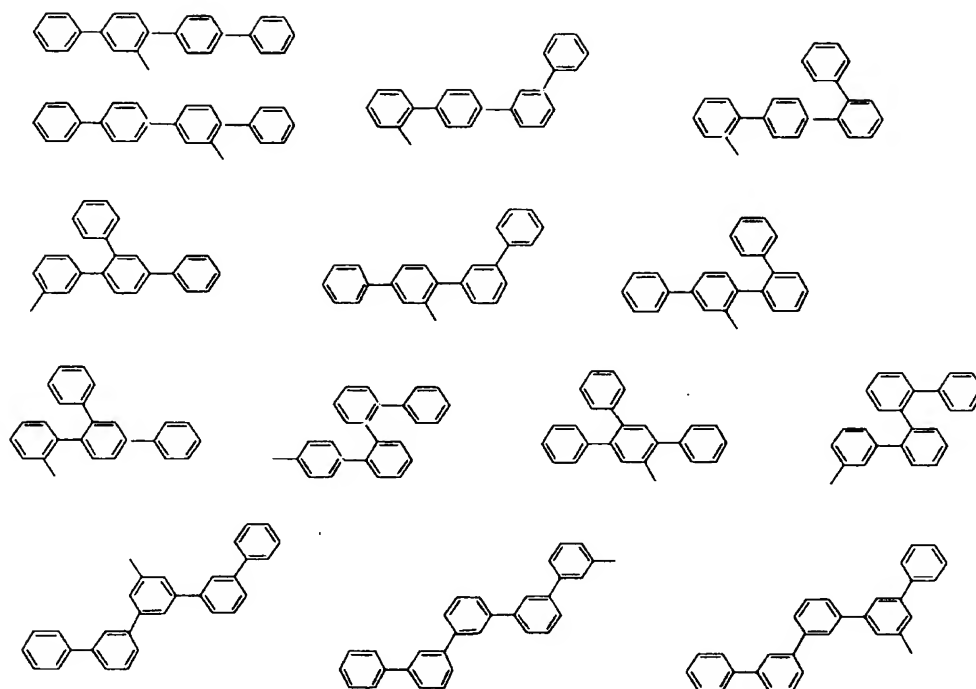
[0016] Arが、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、4-クォーターフェニル基などベンゼン環が一直線にパラ結合でつながった基、あるいはフェニル基であると、発光効率が小さくなるので、本発明においてはこれらを除く。また、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^2$ が上記構造式[II]で表される基であるときにArが3, 5-ジフェニルフェニル基であると、発光寿命が短くなるので、3, 5-ジフェニルフェニル基も除く。Arとして好ましくはベンゼン環が2～5個結合した基、特に好ましくはベンゼン環が4または5個結合した基であり、分子にねじれを生じさせるようなメタやオルトの結合を多く有するものである。以下にその具体例を示す。

[0017] [化5]





[0018] [化6]

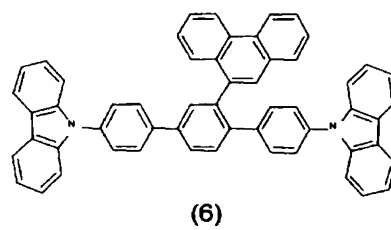
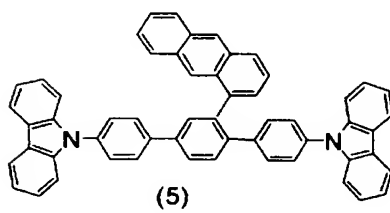
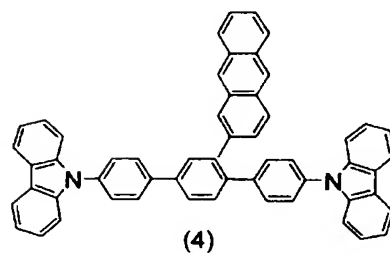
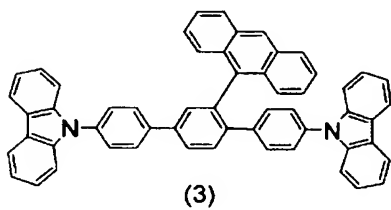
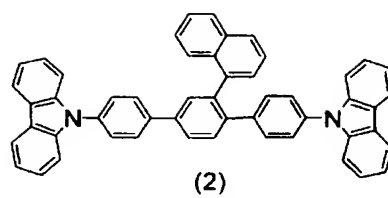
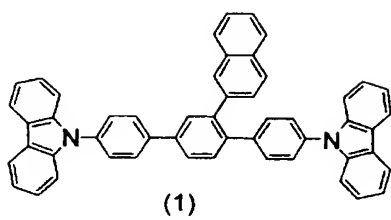


[0019] 上記一般式[I]において、 $R^1$ および $R^2$ の核炭素数6〜50のアリール基としては、上記Arにおいて例示したものにフェニル基を加えたものが挙げられ、フェニル基、ベンゼン環が2〜5個結合した基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基、ピレニル基、コロニル基など縮合環を持つ基が好ましい。

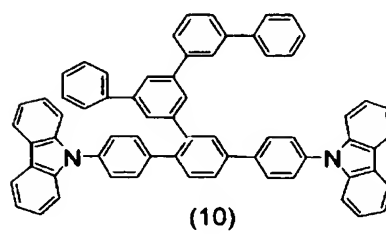
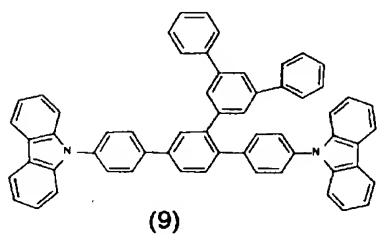
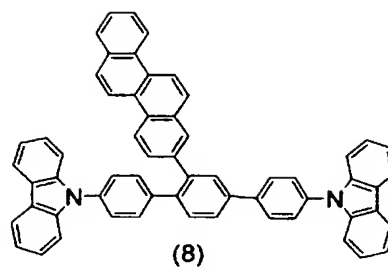
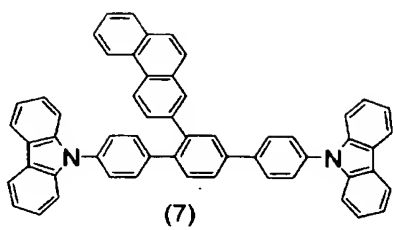
本発明において、 $R^1$ と $R^2$ の好ましい組み合わせは、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^2$ が上記構造式[II]表される基である組み合わせ、および $R^1$ が上記構造式[II]表される基で、かつ $R^2$ が水素原子である組み合わせである。このような組み合わせとすることにより、本発明のホスト材料を用いて有機発光層を形成する際の成膜性が良好となる。本発明のホスト材料において、上記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体の具体例としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

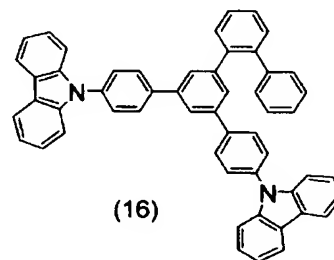
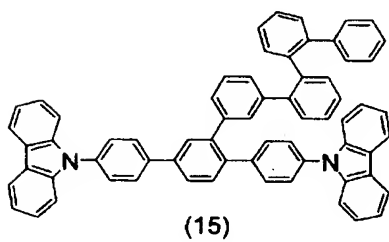
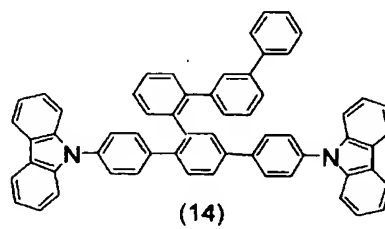
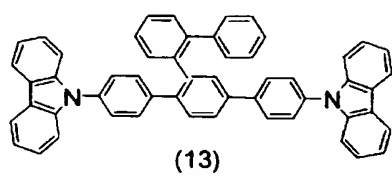
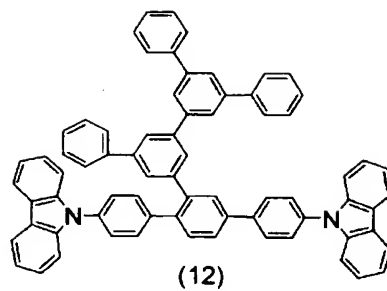
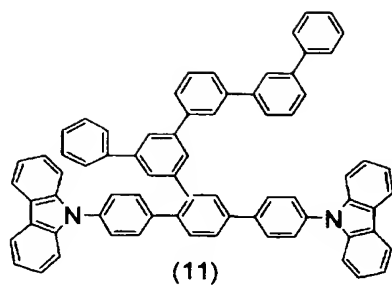
[0020] [化7]



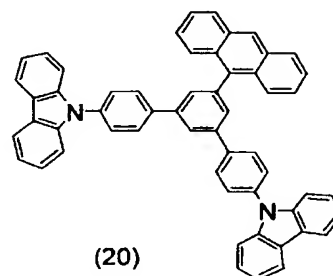
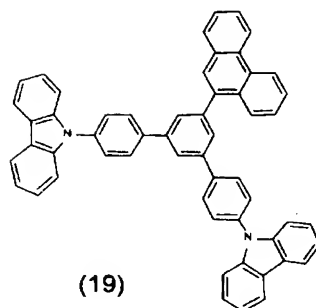
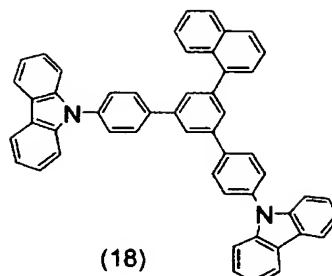
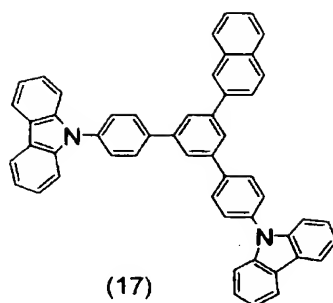
[0021] [化8]



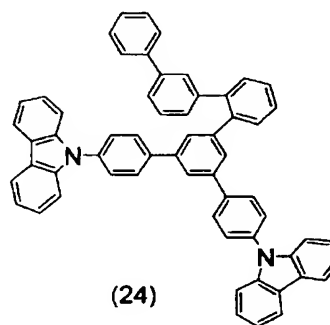
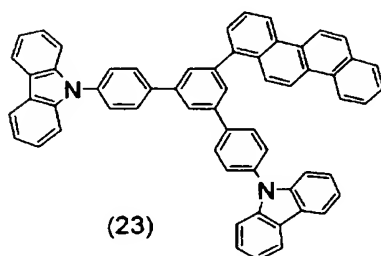
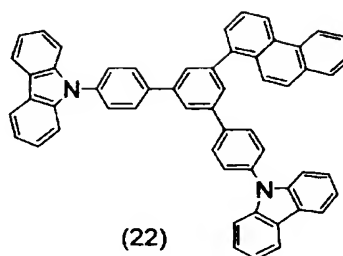
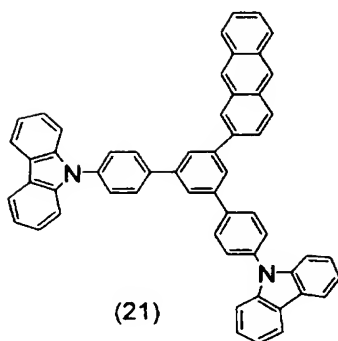
[0022] [化9]



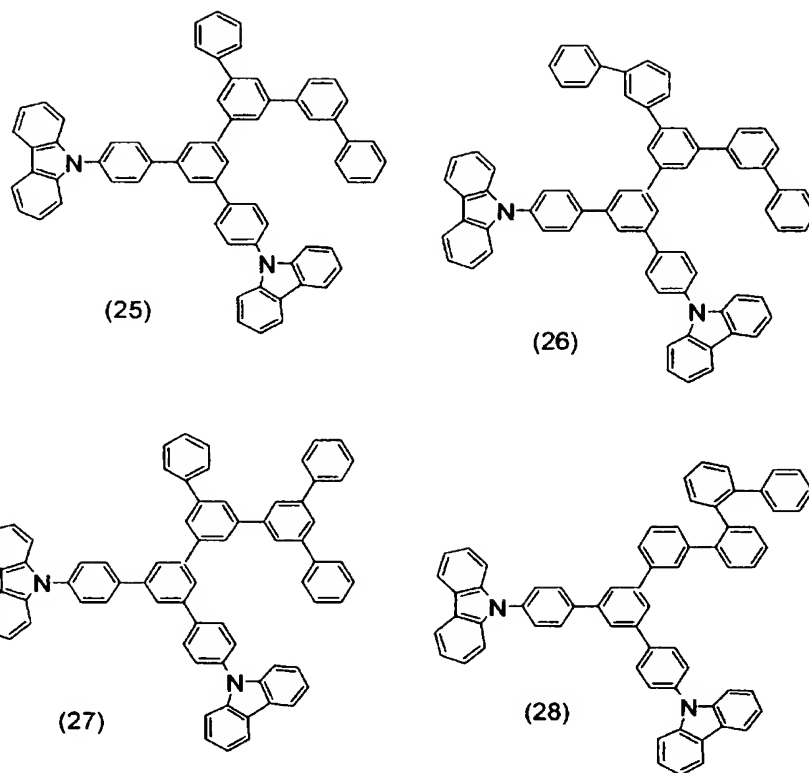
[0023] [化10]



[0024] [化11]



[0025] [化12]



[0026] 本発明の有機素子は、上記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体(以下、カルバゾール誘導体[I]と称することがある。)からなるホスト材料とドーパントを有機発光層に含むものである。本発明の有機EL素子の素子構造は、電極間に有機層を1層あるいは2層以上積層した構造であり、その例として(陽極／有機発光層／陰極)、(陽極／正孔注入又は輸送層／有機発光層／電子注入又は輸送層／陰極)、(陽極／正孔注入又は輸送層／有機発光層／陰極)および(陽極／有機発光層／電子注入又は輸送層／陰極)等の構造が挙げられる。

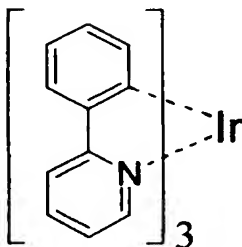
本実施形態における特徴的な部分である有機発光層を構成するカルバゾール誘導体[I](ホスト材料)については上述してとおりであり、以下、りん光性ドーパントについて中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極や陰極の構成や製法については簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機EL素子の分野において一般的に公知な構成や製法を採ることができる。

- [0027] 本発明の有機EL素子は、有機発光層に、ホスト材料として、上記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体を含むものである。ホスト材料がカルバゾール誘導体[I]であると、後述するりん光性ドーパントと組み合わせることにより、室温条件(20℃)であっても、カルバゾール誘導体[I]の三重項励起子状態を効果的に利用することができる。すなわち、カルバゾール誘導体[I]で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを効果的に移動させることにより、発光現象を生じさせることができる。本発明のホスト材料は、少なくとも2つのカルバゾール骨格を有するカルバゾール誘導体[I]からなるものであり、このようなカルバゾール誘導体[I]をホスト材料として用いると、後述するガラス転移温度や三重項エネルギーの調整が容易になり、また、りん光性ドーパントとの混合も容易となる。
- [0028] カルバゾール誘導体[I]はガラス転移温度が120℃以上であることが好ましく、ガラス転移温度が120℃以上であると、りん光性ドーパントと組み合わせた場合に、結晶化しにくくなり、寿命が長くなる。また、ガラス転移温度が120℃以上であると、高温環境条件で通電した場合に、短時間でショートが発生することがなく、有機EL素子の使用環境が過度に制限されることがない。したがって、カルバゾール誘導体[I]のガラス転移温度を120℃～190℃の範囲内の値とすることがより好ましく、140℃～180℃の範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、カルバゾール誘導体[I]のガラス転移温度を190℃以下がより好ましいとするのは、ガラス転移温度が190℃以下であるカルバゾール誘導体は、種類が過度に限定されることがないからであり、また、蒸着により成膜する際に熱分解を起こしにくいなど、取り扱いが容易であるためである。なお、カルバゾール誘導体[I]のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、走査型熱量計(DSC、Differential Scanning Calorimetry)を用い、窒素循環状態で、例えば、10℃/分の昇温条件で加熱した場合に得られる比熱の変化点として求めることができる。
- [0029] 本発明の有機EL素子において、有機発光層に含まれるカルバゾール誘導体[I]の三重項エネルギーをE1とし、りん光性ドーパントの三重項エネルギーの値をE2としたときに、E1>E2の関係を満足することが好ましい。すなわち、このような三重項エネルギー関係において、カルバゾール誘導体[I]と、りん光性ドーパントとを組み合わせることにより、室温条件であっても、カルバゾール誘導体[I]の三重項励起子状

態を確実に利用することができる。すなわち、カルバゾール誘導体[I]で生成した三重項状態からりん光性ドーパントに対してエネルギーを確実に移動させることにより、発光現象を生じさせることができる。

[0030] 本発明の有機EL素子において、りん光性ドーパントは、Ir、Ru、Pd、Pt、Os、およびReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましい。この理由は、りん光性ドーパントが、これらの金属錯体であれば、ホスト材料であるカルバゾール誘導体[I]の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。なお、りん光性ドーパントとして、より具体的には、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等の金属錯体が挙げられるが、より効果的にエネルギー移動を行い、蛍光発光させるために、Irを含む金属錯体、例えば下式で表される、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムであることがより好ましい。

[0031] [化13]



[0032] 金属錯体の配位子また、りん光性ドーパントの金属錯体の配位子の少なくとも一つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格およびフェナントロリン骨格からなる群から選択される少なくとも一つの骨格を有することが好ましい。この理由は、これらの電子吸引性の骨格を分子内に有することにより、カルバゾール誘導体の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。特に、これらの骨格のう



ち、りん光性ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等のように、フェニルピリジン骨格を有することがより好ましい。

りん光性ドーパントの配合量は、カルバゾール誘導体(ホスト材料)の配合量100質量部に対して、0.1〜30質量部の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、りん光性ドーパントの配合量が0.1質量部以上であると、添加効果が発現し、カルバゾール誘導体[I]の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるからである。一方、かかるりん光性ドーパントの配合量が30重量部以下であると、りん光性ドーパントを均一に配合することが容易となり、発光輝度がばらつくおそれがないからである。したがって、かかるりん光性ドーパントの配合量を0.5〜20質量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1〜15質量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0033] 本発明の有機EL素子においては、厚さ5nm〜5 $\mu$ mの正孔注入層を設けることが好ましい。このような正孔注入層を設けることにより、有機発光層への正孔注入が良好となり、高い発光輝度が得られ、あるいは、低電圧駆動が可能となる。また、有機EL素子における正孔注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  V/cmの範囲の電圧を印加した場合に測定される正孔移動度が、 $1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V・秒以上であって、イオン化エネルギーが5.5eV以下である化合物を使用することが好ましい。

このような正孔注入層の構成材料としては、具体的に、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリدين系化合物、縮合芳香族環化合物、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPDと略記する。)や、4,4',4''-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATAと略記する。)等の有機化合物が挙げられる。また、必要により上記正孔注入材料を2層以上積層することもさらに好ましい。このとき、陽極/正孔注入材料1/正孔注入材料2/.../発光層の順で積層するとき、正孔注入材料のイオン化エネルギー(Ip)はIp(正孔注入材料1) < Ip(正孔注入材料2) ... になっていることが、駆動電圧を低減させる上で好ましい。

正孔注入層の構成材料として、p型-Siやp型-SiC等の無機化合物を使用することも好ましい。なお、上述した正孔注入層と、陽極との間、あるいは、上述した正孔注入

層と、有機発光層との間に、導電率が $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上の有機半導体層を設けることも好ましい。このような有機半導体層を設けることにより、さらに有機発光層への正孔注入がより良好となる。

- [0034] また、本発明の有機EL素子においては、厚さ $1 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の電子注入層を設けることが好ましい。このように電子注入層を設けることにより、有機発光層への電子注入が良好となるため、高い発光輝度が得られ、あるいは、低電圧駆動が可能となる。このような電子注入層は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される電子移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上であって、イオン化エネルギーが $5.5 \text{ eV}$ を超える化合物を使用することが好ましい。または、電子親和力が $3.2 \text{ eV}$ 以下である化合物が好ましい。さらに、このような電子注入層の構成材料としては、具体的に、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(Alキレート:Alq)、またはその誘導体、あるいは、カルバゾール誘導体、含窒素複素環誘導体、シラシクロペンタジエン誘導体、ボロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

なお、電子注入層に、後述する正孔障壁層と同様に、アルカリ金属を含有させることにより、著しく低電圧化が図れるとともに、長寿命化を図ることができる。

- [0035] 本発明の有機EL素子においては、有機発光層と陰極との間に、厚さ $1 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の正孔障壁層を設けることが好ましい。このように正孔障壁層を設けることにより、有機発光層への正孔の閉じ込め性が向上するため、高い発光輝度が得られ、あるいは、低電圧駆動が可能となる。このような正孔障壁層の構成材料としては、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンや、2,9-ジエチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン等が挙げられるが、アルカリ金属、例えば、LiやCsをさらに含有することが好ましい。このように、正孔障壁層にアルカリ金属と、正孔障壁層の構成材料とを組み合わせることにより、有機EL素子の駆動に際し、著しく低電圧化が図れるとともに、長寿命化を図ることもできる。

アルカリ金属を含有させる場合、その含有量を正孔障壁層の全体量を100質量%としたときに、 $0.01 \sim 30$ 質量%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかるアルカリ金属の含有量が $0.01$ 質量%以上であると添加効果が発現されるからであり、含有量が $30$ 質量%以下であるとアルカリ金属の分散性が均一になり、発光

輝度がばらつくことがないからである。したがって、かかるアルカリ金属の含有量を0.05〜20質量%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.1〜15質量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0036] 本発明の有機EL素子の各有機層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、キャストリング、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、適切な溶媒に溶解又は分散させて発光性有機溶液を調整し、薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカン、テトラリンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。なかでも、トルエン、ジオキサンなどの炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は一種を単独で使用しても二種以上を混合して用いてもよい。なお、使用し得る溶媒はこれらに限定されるものではない。

また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂などが挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などが挙げられる。

[0037] 本発明の有機EL素子において、陽極は、有機EL素子構成に応じて下部電極ある

いは対向電極に該当するが、この陽極は、仕事関数の大きい(例えば、4.0eV以上)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的に、インジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、ヨウ化銅(CuI)、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化亜鉛(ZnO)、金、白金、パラジウム等の電極材料を単独で使用するか、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせて使用することが好ましい。これらの電極材料を使用することにより、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、MOCVD(Metal Oxide Chemical Vapor Deposition)法、プラズマCVD法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて、均一な厚さを有する陽極を形成することができる。

陽極からEL発光を取り出す場合には、この陽極を透明電極とする必要がある。その場合、ITO、IZO、CuI、 $\text{SnO}_2$ 、ZnO等の導電性透明材料を使用して、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ましい。陽極の膜厚は特に制限されるものではないが、10-1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10-200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、陽極の膜厚をこのような範囲内の値とすることにより、均一な膜厚分布や、70%以上のEL発光の透過率が得られる一方、陽極のシート抵抗を1,000 $\Omega$ /□以下の値、より好ましくは、100 $\Omega$ /□以下の値とすることができるからである。

陽極(下部電極)と、有機発光層と、陰極(対向電極)とを順次に設け、この下部電極および対向電極をXYマトリックス状に構成することにより、発光面における任意の画素を発光させることも好ましい。すなわち、陽極等をこのように構成することにより、有機EL素子において、種々の情報を容易に表示することができる。

- [0038] 一方、有機EL素子における陰極についても、有機EL素子の構成に応じて下部電極または対向電極に該当するが、仕事関数の小さい(例えば、4.0eV未満)金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物あるいは含有物を使用することが好ましい。具体的には、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、セシウム、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム、酸化アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、インジウム、希土類金属、これらの金属と有機EL素子材料との混合物、およ

びこれらの金属と電子注入層材料との混合物等からなる電極材料を単独で使用するか、あるいはこれらの電極材料を2種以上組み合わせて使用することが好ましい。

陰極の膜厚についても、陽極と同様に特に制限されるものではないが、具体的に10ー1,000nmの範囲内の値とするのが好ましく、10ー200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陰極からEL発光を取り出す場合には、この陰極を透明電極とする必要があり、その場合、EL発光の透過率を70%以上の値とすることが好ましい。なお、陰極についても、陽極と同様に、真空蒸着法や、スパッタリング法等の乾燥状態での成膜が可能な方法を用いて形成することが好ましい。

[0039] 本発明の有機EL素子において、支持基板としては、機械的強度に優れ、水分や酸素の透過性が少ないものが好ましく、具体的には、ガラス板、金属板、セラミックス板、あるいはプラスチック板(ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等)等を挙げることができる。また、これらの材料からなる支持基板は、有機EL素子内への水分の侵入を避けるために、さらに無機膜を形成したり、フッ素樹脂を塗布したりして、防湿処理や疎水性処理を施してあることが好ましい。また、特に有機EL素子への水分の侵入を避けるために、支持基板における含水率およびガス透過係数を小さくすることが好ましい。具体的には、支持基板の含水率を0.0001質量%以下の値、およびガス透過係数を $1 \times 10^{-13} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec. cmHg}$ 以下の値とすることが好ましい。

本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

## 実施例

[0040] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、合成例を示さない化合物は、合成例が容易に類推できる合成法、あるいは既知の合成法により合成したものである。

### [実施例1][化合物(1)の合成]

#### (1) 合成中間体2, 5-ジブロモヨードベンゼンの合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、2, 5-ジブロモアニリン10gを希塩酸70mLに分散し、-10℃に冷却した。これに水15mLに亜硝酸ナトリウム3gを溶解した水溶液を滴下し、-10℃で40分間攪拌した。内容積1Lのビーカー中、水180mLにヨウ化カリウム60gを溶解し、攪拌しながら上記ジアゾニウム塩の溶液を少量ずつ滴下した。この際、窒素ガスが発生した。室温で2時間攪拌した後、塩化メチレン200mLを加え、さらに亜硫酸ナトリウムを少量加えた。有機層を抽出し、10%亜硫酸ナトリウム水溶液および飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去して得られた黒赤褐色オイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)で精製し、僅かにピンク色がかった固体10.47gを得た。この固体をメタノールでろ過することにより、2, 5-ジブロモヨードベンゼン7.51gを白色結晶として得た(収率52%)。

[0041] (2) 合成中間体2-(2, 5-ジブロモフェニル)ナフタレンの合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、2, 5-ジブロモヨードベンゼン3.70g(1.1eq.)、2-ナフタレンボロン酸1.60gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.33g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン35mL、および2mol/L炭酸ナトリウム水溶液16mL(3.43eq.)を加え、8時間加熱還流した。一晩放置した後、水およびトルエンを加えて有機層を抽出し、水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残査のオレンジ色オイル4.8gをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)にて精製し、2-(2, 5-ジブロモフェニル)ナフタレン2.77gを白色固体として得た(収率75%)。

[0042] (3) 化合物(1)の合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、2-(2, 5-ジブロモフェニル)ナフタレン2.7g、N-フェニルカルバゾールボロン酸4.49g(2.1eq.)およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.52g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン80mL、および2mol/L炭酸ナトリウム水溶液25.6mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、水およびトルエンを加え、不溶物を濾別し、母液を水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した後、残査の黒褐色固体を酢酸エチルで洗浄して灰色結晶4gを得た。シリカゲルカ

ラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン/ヘキサン=1/1(容量比))にて精製することにより、目的の化合物(1) 4.07gを白色固体として得た(収率79%)。

[0043] 実施例2[化合物(10)の合成]

(1) 合成中間体ブロモクォーターフェニルの合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、3-ビフェニルボロン酸5g、3, 5-ジブロモビフェニル3.87gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.87g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン100mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液43.3mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、トルエンで有機層を抽出し、水および飽和食塩水で順次洗浄した。有機層をシリカゲルラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン/ヘキサン=1/1(容量比))で精製し、ブロモクォーターフェニル7.0gを白色固体として得た(収率72%)。

[0044] (2) 合成中間体クォーターフェニルボロン酸の合成

内容積300mLの四つ口フラスコ中、ブロモクォーターフェニル7.0gをアルゴンで置換した。これに脱水トルエン70mLおよび脱水エーテル70mLを加え、ドライアイス/メタノールバス中で冷却し、 $-40^{\circ}\text{C}$ 〜 $-30^{\circ}\text{C}$ にて1.56mol/L-ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液を滴下した。 $0^{\circ}\text{C}$ まで昇温した後、直ちに $-63^{\circ}\text{C}$ に再冷却し、30分間攪拌した。ボロン酸トリイソプロピルエステル12.5mL(3eq.)をエーテル20mLに溶解した溶液を滴下し、 $-63^{\circ}\text{C}$ で5時間攪拌した。一晩放置した後、5質量%塩酸水溶液にて酸性化し、トルエンで有機層を抽出し、水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した後、残渣の白色固体をトルエンでろ過することにより、クォーターフェニルボロン酸5.52gを白色結晶として得た(収率87%)。

[0045] (3) 化合物(10)の合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、2, 5-ジブロモヨードベンゼン5.0g(1.1eq.)、クォーターフェニルボロン酸4.40gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.44g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン70mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液20.5mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、不溶物を濾別し、母液をトルエンで抽出し、水および飽和食塩水で

順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去することにより、化合物(10)の合成中間体5.15gをクリーム色固体として得た(収率76%)。

内容積300mLの三つ口フラスコ中、合成中間体5.15g、N-フェニルカルバゾールボロン酸5.75g(2.1eq.)およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.33g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン100mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液16.3mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、析出物を濾別し、水およびメタノールで順次洗浄することにより、目的の化合物(10)4.53gを灰白色結晶として得た(収率55%)。

[0046] 実施例3[化合物(12)の合成]

実施例2において、3-ビフェニルボロン酸の代わりに[1, 1', 3', 1'']ターフェニル-5'-ボロン酸を用いた以外は実施例2と同様にして、目的の化合物(12)を得た。

[0047] 実施例4[化合物(16)の合成]

(1) 合成中間体3, 5-ジブromo-[1, 1'; 2', 1'']ターフェニルの合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、3, 5-ジブromoフェニルボロン酸4.62g(1.1eq.)、2-ヨードビフェニル4.20gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.52g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン45mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液22.5mL(3.0eq.)を加え、8時間加熱還流した。冷却後、水およびトルエンを加え、有機層を抽出し、水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した。残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)にて精製することにより、3, 5-ジブromo-[1, 1'; 2', 1'']ターフェニル4.83gを白色固体として得た(収率83%)。

[0048] (2) 化合物(16)の合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、3, 5-ジブromo-[1, 1'; 2', 1'']ターフェニル3.88g、N-フェニルカルバゾールボロン酸6.02g(2.1eq.)およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.69g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン60mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液30mL(3.0eq.)を加え、10時間加熱還流した。冷却後、水、トルエンを加え、不溶物を濾別し、母液を水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去した後、残査



の黒褐色固体を酢酸エチルで洗浄して灰色結晶約6gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:トルエン/ヘキサン=1/1)にて精製することにより、目的の化合物(16)5.13gを白色固体として得た(収率72%)。

[0049] 実施例5[化合物(25)の合成]

(1)化合物(25)の合成中間体の合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、3,5-ジブロモヨードベンゼン5g(1.1eq.)、化合物(10)の合成で用いたクォーターフェニルボロン酸4.40gおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.44g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン70mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液21.5mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、不溶物を濾別し、母液をトルエン抽出し、水および飽和食塩水で順次洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、溶媒を留去することにより、化合物(25)の合成中間体5.15gをクリーム色固体として得た(収率76%)。

(2)化合物(25)の合成

内容積300mLの三つ口フラスコ中、化合物(25)の合成中間体5.15g、N-フェニルカルバゾールボロン酸5.75g(2.1eq.)およびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.33g(0.03eq.)をアルゴン置換した。さらに脱水トルエン100mL、および2mol/L-炭酸ナトリウム水溶液16.3mL(3.43eq.)を加え、10時間加熱還流した。一晩放置した後、析出物を濾別し、水およびメタノールで順次洗浄し、目的の化合物(25)5.02gを灰白色結晶として得た(収率61%)。

[0050] [実施例6](有機EL素子の作製評価)

(1)洗浄

25mm×75mm、厚さ1.1mmのITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行った後、UV(紫外線)オゾン洗浄を30分間行った。

(2)正孔注入層の形成

洗浄後のITO透明電極付きガラス基板を、真空蒸着装置内の基板ホルダーに装着し、ITO透明電極の上に、N,N-ビス(N,N-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,

N-ジフェニル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル(以下、TPD232と略記する。)を真空度 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec.}$ の条件で蒸着し、膜厚60nmの第1の正孔注入層(正孔輸送層の機能も有している。)を成膜した。

このTPD232膜上に、真空度 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec.}$ の条件で、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下、NPDと略記する。)を蒸着し、膜厚20nmの第2の正孔注入層(正孔輸送層の機能も有している。)を成膜した。

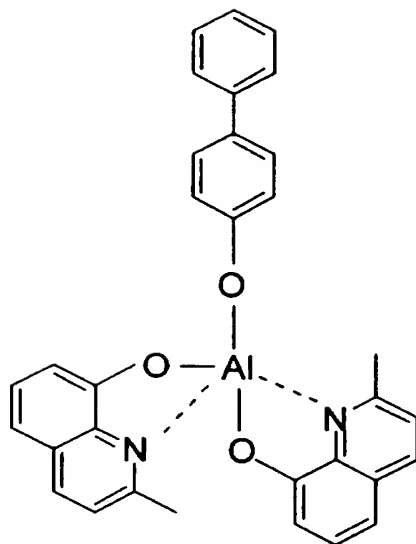
### (3) 有機発光層の形成

次いで、上記と同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成したNPD膜上に、上記化合物(1)( $T_g: 110^\circ\text{C}$ 以上)を、真空度 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec.}$ の条件で蒸着し、膜厚30nmの有機発光層を成膜した。このとき、上記化合物(1)の蒸着と同時に、りん光性ドーパントとして、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムを二元蒸着(同時蒸着)した。なお、りん光性ドーパントの蒸着速度を調節し、有機発光層の全体量を100質量%としたときに、りん光性ドーパントの配合量が7質量%となるように蒸着した。

### (4) 正孔障壁層の形成

次いで、上記と同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した有機発光層上に、真空度 $6.65 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/sec.}$ の条件で、以下の構造式で表される化合物(BAlq)を膜厚10nmの正孔障壁層として蒸着した。

[0051] [化14]



## [0052] (5) 電子注入層の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した正孔障壁層上に、真空度 $6.65 \times 10^{-5}$  Pa、蒸着速度 $0.1 \sim 0.3$  nm/sec. の条件で、トリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下、Alq膜と略記する。)を成膜し、電子注入層とした。この時、Li(Li源:サエスゲッター社製)とAlqとを1:1のモル比となるように二元蒸着(同時蒸着)し、電子注入層としての膜厚20nmのAlq/Li膜を成膜した。

## (6) 陰極の形成

次いで、同様の真空蒸着装置を用いて、前工程で形成した電子注入層上に、真空度 $6.65 \times 10^{-5}$  Pa、蒸着速度 $0.5 \sim 1.0$  nm/sec. の条件で、金属Alを蒸着して、膜厚150nmの陰極とした。

## (7) 封止工程

得られた有機EL素子を、乾燥窒素を導入したドライボックス内に収容し、さらに青色ガラスで発光面を被覆するとともに、周辺部に対してカチオン硬化型接着剤TB3102(スリーポンド(株)製)を処理して封止した。このようにして、有機EL素子(I)を作製した。

## (8) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子(I)における陽極と陰極との間に、直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度が120nitであり、発光効率が40cd/Aである緑色発光が得られることを確認した。そして、初期輝度が500nitである定電流駆動を行い、寿命試験を実施した。その結果、初期輝度が半分となる駆動時間である半減期は5300時間であり、実用的な時間であることを確認した。さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。得られた結果を表1に示す。

## [0053] [実施例7]

電子注入層の形成時にAlqのみを発光層の上に20nm積層し、次いでLiFを1nm積層した以外は実施例6と全く同様にして、有機EL素子(II)を作製した。有機EL素子(II)における陽極と陰極との間に、直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度が100nitであり、発光効率が40cd/Aである緑色発光が得られることを確認した。そして、初期輝度が500nitである定電流駆動を行い、寿命試験を実施した。その結果、初期輝度が半分となる駆動時間である半減期は5500時間であり、実用的な時間であることを確認した。さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。得られた結果を表1に示す。

## [0054] [実施例8ー実施例34]

カルバゾール誘導体として、化合物(1)の代わりに化合物(2)ー化合物(28)を用いた以外は実施例7と全く同様にして素子を作製し、同様の評価を行なった。得られた結果を表1に示す。表1に示すように発光効率、半減寿命、耐熱性とも良好であることが判明した。

## [0055] [表1]

実施例	化合物	電圧 (V)	発光輝度 (nit)	発光効率 (cd/A)	発光色	半減寿命(時間) (初期500nit)	105°C通電試験 (時間)
6	(1)	5	120	40	緑	5300	>500
7	(1)	5	100	40	緑	5500	>500
8	(2)	5	100	40	緑	4200	>500
9	(3)	5	95	42	緑	3900	>500
10	(4)	5	123	39	緑	3882	>500
11	(5)	5	103	41	緑	5210	>500
12	(6)	5	105	45	緑	5300	>500
13	(7)	5	105	44	緑	5022	>500
14	(8)	5	114	39	緑	5036	>500
15	(9)	5	99	38	緑	4996	>500
16	(10)	5	114	39	緑	4900	>500
17	(11)	5	128	41	緑	5232	>500
18	(12)	5	99.6	44	緑	5147	>500
19	(13)	5	102	43	緑	5234	>500
20	(14)	5	106	39	緑	5500	>500
21	(15)	5	132	38	緑	5267	>500
22	(16)	5	141	44	緑	5600	>500
23	(17)	5	123	42	緑	5250	>500
24	(18)	5	124	43	緑	5253	>500
25	(19)	5	117	43	緑	5341	>500
26	(20)	5	109	41	緑	5005	>500
27	(21)	5	132	39	緑	5236	>500
28	(22)	5	141	56	緑	4478	>500
29	(23)	5	123	41	緑	5110	>500
30	(24)	5	124	40	緑	4132	>500
31	(25)	5	117	50	緑	6457	>500
32	(26)	5	109	43	緑	4523	>500
33	(27)	5	99	38	緑	5457	>500
34	(28)	5	89	40.5	緑	3100	>500

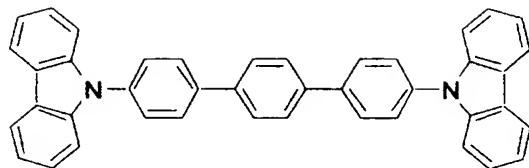
## [0056] [実施例35]

実施例6の正孔障壁層において、Alqを蒸着する際、アルカリ金属である金属Csと、Alqとを、モル比1:1の割合で同時蒸着した以外は、実施例6と同様の方法で有機EL素子を作製して、評価した。その結果、直流電圧4.0Vの印加であっても、発光輝度が1,000nit、発光効率が40cd/Aの緑色発光が得られることを確認した。また、初期輝度が500nitである定電流駆動を行い、寿命試験を実施したところ、半減期は4000時間であった。さらに、耐熱試験として、85°C環境条件において、通電試験を実施したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。

## [0057] [比較例1]

有機発光層に、化合物(1)の代わりに、下記式

[0058] [化15]

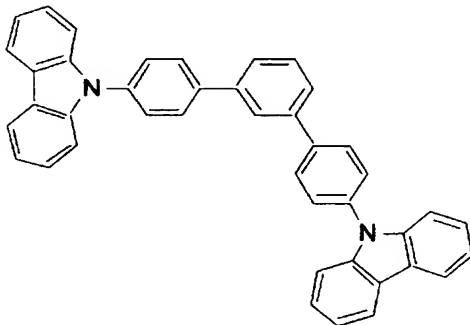


[0059] で表される化合物を用いた以外は実施例7と全く同様に有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子に直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度が30nit、発光効率が8cd/Aの緑色発光が得られ著しく発光効率が低下した。さらに、105℃の高温通電を行ったところ、4時間後にショートが発生し、点灯させることが不可能となった。効率が小さく、耐熱性に乏しいことが判明した。

[比較例2]

有機発光層に、化合物(1)の代わりに、下記式

[0060] [化16]

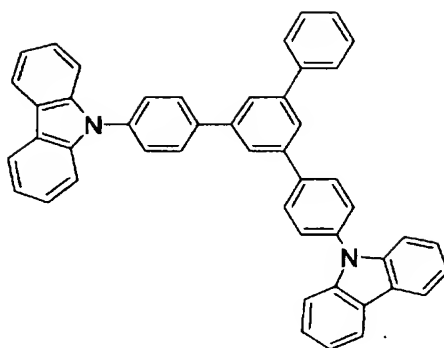


[0061] で表される化合物を用いた以外は実施例7と全く同様に有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子に直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度が50nit、発光効率が15cd/Aの緑色発光が得られ著しく発光効率が低下した。さらに、105℃の高温通電を行ったところ、200時間後にショートが発生し、点灯させることが不可能となった。効率が小さく、耐熱性に乏しいことが判明した。

[比較例3]

有機発光層に、化合物(1)の代わりに、下記式

[0062] [化17]



[0063] で表される化合物を用いた以外は実施例7と全く同様に有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子に直流電圧5Vを印加したところ、発光輝度が80nit、発光効率が23cd/Aの緑色発光が得られ発光効率が低下した。また、初期輝度が500nitで定電流駆動を行い、寿命試験を実施したところ、半減期は50時間であった。また、さらに、105℃の高温通電を行ったところ、400時間後にショートが発生し、点灯させることが不可能となった。発光効率が小さく、耐熱性に乏しいことが判明した。寿命も短いことが判明した。

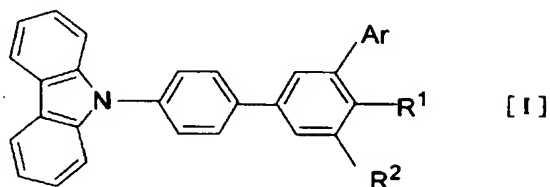
#### 産業上の利用可能性

[0064] 本発明の有機EL素子は、フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に好適に利用できる。

## 請求の範囲

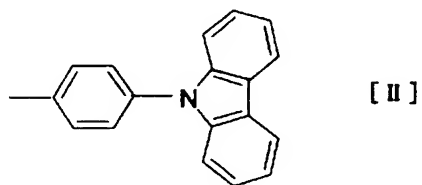
- [1] 下記一般式[I]で表されるカルバゾール誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用ホスト材料。

[化1]



(式中、 $R^1$ および $R^2$ のうちの一つは、下記構造式[II]

[化2]



で表される基であり、他の一つは、上記構造式[II]で表される基、水素原子または核炭素数6～50のアリール基である。Arは、置換または非置換の核炭素数6～60のアリール基である。ただし、Arが、フェニル基、4-ビフェニル基、4-ターフェニル基、4-クォーターフェニル基である場合はない。また、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^2$ が上記構造式[II]で表される基であるとき、Arは、3, 5-ジフェニルフェニル基である場合はない。)

- [2] 一般式[I]において、 $R^1$ が水素原子で、かつ $R^2$ が構造式[II]で表される基である請求項1に記載のホスト材料。
- [3] 一般式[I]において、 $R^1$ が構造式[II]で表される基で、かつ $R^2$ が水素原子である請求項1に記載のホスト材料。
- [4] 一般式[I]において、Arが、2～4個のベンゼン環が縮合した置換または無置換



- の芳香族環である請求項2または3に記載のホスト材料。
- [5] 一般式[I]において、Arが、2〜5個のフェニル基が連結した置換または無置換のポリフェニル基である請求項2または3に記載のホスト材料。
- [6] 一般式[I]において、Arが、4もしくは5個のフェニル基が連結した置換または無置換のポリフェニル基である請求項5に記載のホスト材料。
- [7] 陰極と陽極間に少なくとも有機発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機発光層が請求項1〜6のいずれかに記載のホスト材料とドーパントを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [8] ホスト材料およびドーパントがりん光性であり、電流印加によって取り出される発光がりん光を含む請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H05B33/00-33/28, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-313179 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0021] to [0023], [0080] to [0089] (Family: none)	1-8
X	JP 2003-192691 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 July, 2003 (09.07.03), Par. Nos. [0078] to [0096] (Family: none)	1-8
X	JP 2002-8860 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 January, 2002 (11.01.02), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0043], [0077] to [0091] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 March, 2005 (02.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000522

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-31371 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 January, 2003 (31.01.03), Claims 1 to 3; Par. No. [0035] (Family: none)	1-8
A	JP 2000-21572 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 January, 2000 (21.01.00), Claim 1 (Family: none)	1-8
A	JP 2000-186066 A (Minolta Co., Ltd.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. <sup>7</sup> H05B33/14, C09K11/06

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl. <sup>7</sup> H05B33/00-33/28  
C09K11/00-11/89

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-313179 A (三菱化学株式会社) 2001. 11. 9, 請求項1-3, 段落【0021】-【0023】, 段落【0080】-【0089】 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2003-192691 A (三菱化学株式会社) 2003. 7. 9, 段落【0078】-【0096】 (ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

里村利光

2V

3491

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-8860 A (三菱化学株式会社) 2002. 1. 11, 請求項1-5, 段落【0043】, 段落【0077】-【0091】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-31371 A (三菱化学株式会社) 2003. 1. 31, 請求項1-3, 段落【0035】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-21572 A (三菱化学株式会社), 2000. 1. 21, 請求項1 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-186066 A (ミノルタ株式会社) 2000. 7. 4, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8